

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JP 4188881

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-188881

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 39/22

識別記号

Z A A A

庁内整理番号

7210-4M

⑬ 公開 平成4年(1992)7月7日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 超伝導素子

⑯ 特 願 平2-318726

⑰ 出 願 平2(1990)11月22日

⑱ 発 明 者	足 立	秀 明	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	水 野	紘 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 発 明 者	市 川	洋	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉑ 発 明 者	瀬 恒	謙 太 郎	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉒ 出 願 人	松下電器産業株式会社		大阪府門真市大字門真1006番地	
㉓ 代 理 人	弁理士 池内 寛幸		外1名	

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

超伝導素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に設けられた超伝導体からなるA電極と、前記A電極と接合部を介して一部領域で接する超伝導体からなるB電極と、前記B電極上の一部に接触して形成したコンタクト電極と、前記コンタクト電極と前記A電極の間を隔てる電極間分離層とからなる超伝導素子において、超伝導体からなる前記A電極または前記B電極の材料が、少なくともPb、アルカリ土類元素(Ae)、希土類元素(Ln)、およびCuを含むPb系酸化物超伝導体で構成され、他の一方の電極の材料が、前記Pb系酸化物超伝導体以外の酸化物超伝導体で構成されることを特徴とする超伝導素子。(ここでAeはアルカリ土類元素のうち少なくとも一種類以上の元素、Lnは希土類元素のうち少なくとも一種類以上の元素を示す。)

(2) Pb系酸化物超伝導体からなる電極の材料

が少なくともPb、Sr、Ln、Ca、Cuの酸化物で構成され、 $Pb_2Sr_2Ln_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$ なる化学式で表わされる物質である請求項1記載の超伝導素子。

(3) Pb系以外の酸化物超伝導体からなる電極の材料が、下記に示す[A]～[E]から選ばれる少なくとも一成分である請求項1記載の超伝導素子。

[A]：主成分がR元素、Ba、Cuからなる酸化物で、 $RBa_2Cu_3O_7$ なる化学式で表わされるY系酸化物超伝導体(ここでR元素は、Ce、Pr、Tbを除く原子番号57から71番までのランタノイド元素およびYのうち少なくとも一つを示す。))。

[B]：主成分がBi、一種以上のアルカリ土類元素、Cuからなるビスマス系酸化物超伝導体。

[C]：主成分がTl、一種以上のアルカリ土類元素、Cuからなるタリウム系酸化物超伝導体。

[D]：主成分がLa、一種以上のアルカリ土類元素、CuからなるLa系酸化物超伝導体。

〔E〕：主成分がBa、Bi、X元素からなるペロブスカイト型酸化物超伝導体（ここでX元素はPb、K、Rbのうち少なくとも一つを示す。）。

（4）基体上に設けられたA電極がPb系酸化物超伝導体で、Pb系以外の酸化物超伝導体がB電極である請求項1記載の超伝導素子。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、超伝導応用技術の超伝導素子に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

近年発見された酸化物超伝導体の中には、その超伝導臨界温度が液体窒素温度を越えるものがあり、超伝導体の応用分野を大きく広げることとなった。

その実用化の一つである超伝導素子について、酸化物超伝導体を二つに割り、再びわずかに接触させたジョセフソン素子、酸化物超伝導体を薄膜にし、小さなくびれをつけたブリッジ型ジョセフソン素子などが従来試作されている。

も指摘されていた。

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、安定で均一な非超伝導薄層が再現性よく得られる超伝導素子を提供することを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明の超伝導素子は、基体上に設けられた超伝導体からなるA電極と、前記A電極と接合部を介して一部領域で接する超伝導体からなるB電極と、前記B電極上の一部に接触して形成したコンタクト電極と、前記コンタクト電極と前記A電極の間を隔てる電極間分離層とからなる超伝導素子において、超伝導体からなる前記A電極または前記B電極の材料が、少なくともPb、アルカリ土類元素（Ae）、希土類元素（Ln）、およびCuを含むPb系酸化物超伝導体で構成され、他の一方の電極の材料が、前記Pb系酸化物超伝導体以外の酸化物超伝導体で構成されることを特徴とする。（ここでAeはアルカリ土類元素のうち少なくとも一種類以上の元素、Lnは希土類元素のうち少なくとも一種類

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

従来試作されている素子のうち、ポイントコンタクト型と呼ばれる酸化物超伝導体どうしを接触させるタイプでは再現性が得られず、また特性が不安定であった。また酸化物超伝導体にくびれをつけたブリッジ型素子では、わずかな静電的ショックで破損するという課題があった。

そこで酸化物超伝導体を用いた積層接合型の構造を持つ超伝導素子が望まれているが、非常に薄い非超伝導層を一面に均質に介在させる接合は作製が難しく実現することが困難であり、また再現性よく製造するのも困難と考えられている。さらに酸化物超伝導体の成膜は比較的高温で行なうため、接合部の非超伝導層と超伝導電極層との相互熱拡散による接合の消失や、非超伝導層にピンホールができる等の課題があった。

また、超伝導電極層に用いた材料と非超伝導層の材料の結晶構造の違いによる格子の不整合性などによって、上部に位置する超伝導電極の結晶性が悪くなり、その超伝導性が劣化するなどの課題

以上の元素を示す。）

前記本発明の構成においては、Pb系酸化物超伝導体からなる電極の材料が少なくともPb、Sr、Ln、Ca、Cuの酸化物で構成され、 $Pb_2Sr_2Ln_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$ なる化学式で表わされる物質であることが好ましい。

前記本発明の構成においては、Pb系以外の酸化物超伝導体からなる電極の材料が、下記に示す〔A〕～〔E〕から選ばれる少なくとも一成分であることが好ましい。

〔A〕：主成分がR元素、Ba、Cuからなる酸化物で、 $RBa_2Cu_3O_7$ なる化学式で表わされるY系酸化物超伝導体（ここでR元素は、Ce、Pr、Tbを除く原子番号57から71番までのランタノイド元素およびYのうち少なくとも一つを示す。）。

〔B〕：主成分がBi、一種以上のアルカリ土類元素、Cuからなるビスマス系酸化物超伝導体。

〔C〕：主成分がTl、一種以上のアルカリ土類元素、Cuからなるタリウム系酸化物超伝導体。

[D]: 主成分がLa、一種以上のアルカリ土類元素、CuからなるLa系酸化物超伝導体。

[E]: 主成分がBa、Bi、X元素からなるペロブスカイト型酸化物超伝導体(ここでX元素はPb、K、Rbのうち少なくとも一つを示す。)

前記本発明の構成においては、基体上に設けられたA電極がPb系酸化物超伝導体で、Pb系以外の酸化物超伝導体がB電極であることが好ましい。

#### [作用]

前記本発明の構成によれば、Pb系酸化物超伝導体と他の酸化物超伝導体とを直接接合させると、接合界面で酸素の拡散が起こり、両方の超伝導体に対して界面付近の超伝導性が損なわれ、特に新たな非超伝導層を介在させなくても非超伝導層が形成されることになる。よって容易に再現性よく均一な非超伝導層を形成でき、良好な電流電圧特性を示す超伝導素子が形成できる。同時に酸化物超伝導体は、ペロブスカイト類型構造をもつ同系列の結晶構造であるため、上部の超伝導体電極

材料の結晶性も損なわれることはない。このことにより超伝導体電極の超伝導性を損なうことなく、良好な超伝導性を有する超伝導素子を形成できる。

また、Pb系酸化物超伝導体からなる電極の材料が少なくともPb、Sr、Ln、Ca、Cuの酸化物で構成され、 $Pb_2Sr_2Ln_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$ なる化学式で表わされる物質であるという本発明の好ましい構成によれば、好ましい超伝導体成分とすることができる。

また、Pb系以外の酸化物超伝導体からなる電極の材料が、前記[A]～[E]から選ばれる少なくとも一成分であるという本発明の好ましい構成によれば、超伝導体層との間に合理的に非超伝導層を形成できる。

また、基体上に設けられたA電極がPb系酸化物超伝導体で、Pb系以外の酸化物超伝導体がB電極であるという本発明の好ましい構成によれば、安定で一様な積層型の接合を容易に実現することができる。

#### [実施例]

以下実施例を用いてさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

Pb系酸化物超伝導体とY系酸化物超伝導体を用いて、これらを直接接合させた超伝導素子を作製した。Pb系超伝導体としては、現状でいちばん臨界温度が高い(80K)物質、すなわちペロブスカイト構造ユニット(A, Ln) $CuO_3$ の2層が隣接するPbO-Cu-PbOブロック層で挟まれた構造をもつ化学組成( $Pb_2Cu$ )(A, Ln) $3Cu_2O_8$ で表わされる物質が適している。代表的な物質として $Pb_2Sr_2Ln_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$ がある。ここでLnは一種類以上の希土類元素を示す。

第1図は本発明の一実施例である超伝導素子の断面図を示す。また第2図はこの超伝導素子の製造方法を示すプロセス図である。第2図aにおいて、まず、MgO基板を基体6に用い、rfマグネトロンスパッタリング法によって厚さ300ナノメートルの $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$ をA電極1として作製した。この薄膜の作製雰

囲気は、酸素を用いない純アルゴンの還元雰囲気中で、 $Pb_5Sr_2Y_2Ca_{0.3}Cu_4O_{10}$ をターゲットとしてスパッタを行い、基体温度550℃で作製した。この膜はc軸配向薄膜で、超伝導転移温度は70Kであった。A電極1を成膜後、引き続きB電極2として $YBa_2Cu_3O_7$ 膜をrfマグネトロンスパッタリング法により300ナノメートル堆積させた(第2図b)。この薄膜の作製は、酸素とアルゴンの1:1混合ガス雰囲気で行い、 $YBa_2Cu_{4.5}O_8$ をターゲットとしてスパッタを行い、基体温度600℃で作製した。この膜は同様にc軸配向薄膜で、超伝導転移温度は80Kであった。これらの薄膜の接合部3は、酸素の相互拡散により超伝導性が損なわれていると考えられる。その後、ネガレジストを用いたフォトリソグラフィおよびイオンミリングにより超伝導素子形状を形成し(第2図c)、ネガレジストを除去し、電極間分離層4として1ミクロンメートルの $CaF_2$ を真空蒸着により堆積後、スピニングガラス8をスピンコートし表面を平坦化し

た(第2図d)。さらに、A電極表面が現れるまでイオンミリングによって表面を削った(第2図e)。最後に、 $O_2$  ガスプラズマに曝すことにより露出したB電極表面のエッチングによるダメージを回復した後、メタルマスクを用いコンタクト電極として500ナノメートルのPt膜をrfマグネトロンスパッタリング法により堆積させ超伝導素子を完成させた(第2図f)。第3図にこの超伝導素子の50Kでの電流電圧特性を示す。150マイクロアンペアの超伝導トンネル電流が流れ、またヒステリシスを持つ超伝導トンネル素子として動作した。このことから、ふたつの超伝導電極の接合部には抵抗の高い非超伝導層ができており、その層のトンネル電流が観測されたことが確認された。すなわち本実施例により、安定で一様な積層型の接合を容易に実現することができるようになった。

なお両電極を逆転させて、基体上のA電極として $YBa_2Cu_3O_7$ を用い、上部のB電極として $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$ を用い

素子TBCCは上記Pb系超伝導体と代表的なTl系超伝導体である $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ を接合させたもの、素子LSCは上記Pb系超伝導体と代表的なLa系超伝導体である $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ を接合させたもの、素子BKBは上記Pb系超伝導体と代表的なBa-Bi-X-Oタイプ(X=Pb, K, Rb)の超伝導体である $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ を接合させたものである。実施例1と同様に、MgO基体上にマグネトロンスパッタリング法でPb系超伝導薄膜をA電極として作製した後、引き続いてスパッタリングでB電極として他の超伝導体を成膜し、接合させた。B電極作製後酸素中で熱処理を加えると、B電極の超伝導特性がより良くなる場合があり再現性が増す。実施例1と同様の方法で超伝導素子に加工した後、素子特性を測定した。

第1表は、測定された各素子の特性をまとめたものである。このように各酸化物超伝導体を用いてPb系超伝導体との接合素子を作製した場合にも、同様に良好な特性を実現することが出来た。

た場合にも同様に超伝導トンネル特性が観測されたが、この際には $YBa_2Cu_3O_7$ の臨界温度が積層後60Kと低くなった。この原因は、上部B電極としてPb系超伝導薄膜を作製する際の還元雰囲気、Y系薄膜を劣化させたためである。従ってPb系超伝導体は、基体上のA電極として用いるのが望ましい。

また本実施例ではPb系以外の酸化物超伝導体としてY系超伝導体を用いたが、Bi系酸化物超伝導体、Tl系酸化物超伝導体、La系酸化物超伝導体、Ba-Bi-X-O(X=Pb, K, Rb)超伝導体を用いた場合でも、同様に良好な超伝導素子が実現できること勿論である。

#### 実施例2

Pb系酸化物超伝導体と、他の酸素欠陥の少ないタイプの酸化物超伝導体を用いて、実施例1と同様に接合させて超伝導素子を作製した。素子BSCCは、Pb系超伝導体 $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$ と代表的なBi系超伝導体である $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ を接合させたもの、

第1表

特性 素子	素子の 超伝導 特性出 現温度	トンネ ル特性 出現 温度	トンネル電流値	
			50 K	5 K
BSCC	68 K	53 K	70 $\mu$ A	350 $\mu$ A
TBCC	70 K	55 K	150 $\mu$ A	400 $\mu$ A
LSC	28 K	15 K	—	120 $\mu$ A
BKB	25 K	13 K	—	100 $\mu$ A

以上説明した本実施例によれば、Pb系酸化物超伝導体は、超伝導性出現のための作製時の環境として還元雰囲気が適しており、この点で酸化雰囲気が適している他のほとんどの酸化物超伝導体と異なっている。従って、それらの接合部に安定で均一な非超伝導層が再現性よく得られ、優れた超伝導素子を製造できる。

このことは現在超伝導応用のひとつとしてジョセフソン素子を構成要素とする超伝導量子干渉計が実用化されているが、本実施例の超伝導素子は

ジョセフソン素子として動作しており、この素子を用いると超伝導量子干渉計を構成できる効果がある。

さらに本実施例の超伝導素子は、低消費電力のスイッチング素子や、非線形性、または超伝導体に特有の量子効果を利用した高感度の高周波のミキサーとしても利用できる。

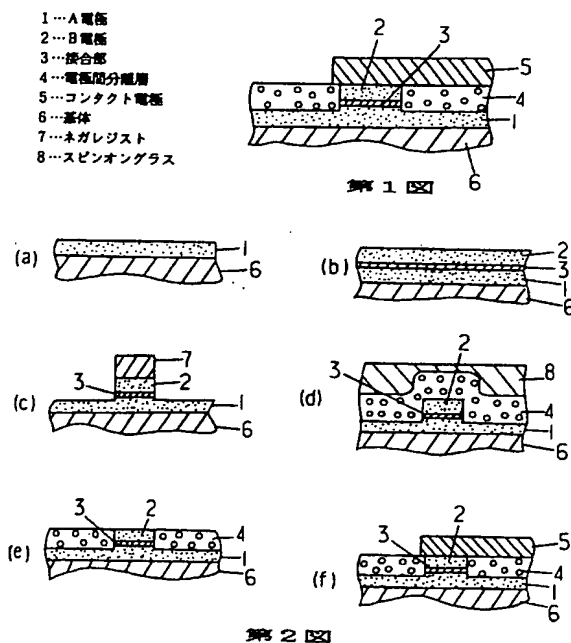
これらの点だけでも本実施例の超伝導素子は、計算機応用、電子機器応用などにたいする実用的効果は大である。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の超伝導素子は、超伝導体からなるA電極及びB電極の接合界面に発生する非超伝導層を接合部として用いるものであり、安定で均一な非超伝導薄層が再現性よく得られ、優れた超伝導素子を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の超伝導素子の実施例の断面図、第2図は超伝導素子の製造方法のプロセス図、第3図はその電流電圧特性図である。



1…A電極、2…B電極、3…接合部、4…電極間分離層、5…コンタクト電極、6…基体、7…ネガレジスト、8…スピノングラス。

代理人の氏名 弁理士 池内寛幸 ほか1名

